

光によって引き起こされる化学反応の量子力学に基づく理論解析 非断熱遷移を引き起こす円錐交差の取り扱いについて

著者	山崎 馨, 菅野 学, 河野 裕彦
雑誌名	SENAC : 東北大学大型計算機センター広報
巻	45
号	4
ページ	1-9
発行年	2012-10
URL	http://hdl.handle.net/10097/00124697

[共同研究成果]

光によって引き起こされる化学反応の量子力学に基づく理論解析

— 非断熱遷移を引き起こす円錐交差の取り扱いについて —

山崎 馨・菅野 学・河野 裕彦
東北大学大学院理学研究科化学専攻

分子に光が照射されて生成する電子が高いエネルギーを持った電子励起状態においては、一般に、複数の電子状態のポテンシャルエネルギー曲面(PES)が接近する．とくに、ポテンシャル面が交差してできる円錐交差の領域では、原子核がある電子状態から別の電子状態のポテンシャル面上を動くようになる非断熱遷移が起き、化学反応の機構や速度を大きく変化させる．そこで本稿では、電子励起状態を経由する化学反応の理論解析の鍵となる円錐交差の理論的取り扱いについて概説する．特に円錐交差の分子構造が正しく求められているかを、円錐交差における幾何位相効果に基づいて確認する方法について実際の計算例を交えて議論する．

1. 序論

分子に近赤外から可視・紫外領域の光を照射すると、分子内の電子が高いエネルギーを持った電子励起状態が生成する．電子励起状態においては、化学反応中の原子核の運動を決定づける断熱ポテンシャルエネルギー曲面(PES)の形状は、電子基底状態とは異なった物となる．このため、適切な波長・波形・強度を持った光を用いて特定の電子励起状態を選択的に生成することで、電子基底状態では起こりにくい化学反応を、別の反応機構によって効率良く進行させることが可能である[1,2]．この様に、分子への光照射が引き金になって起こる反応を光化学反応という．

光化学反応では、分子が電子励起状態において構造変化をする過程で、関連する電子状態間のポテンシャルエネルギー差が非常に狭い領域に到達することがある．このような領域では、電子と原子核との相互作用(振電相互作用または非断熱相互作用)が他の領域に比べて強い．このため、電子エネルギーと原子核のエネルギーの間に交換が起こり、電子状態が光の吸収・発光をとまなわないうで変化する．この原子核の動きによって誘起される過程を非断熱遷移という(これに対して、原子核がゆっくり動く極限の過程は断熱過程と呼ばれ、原子核は同一の断熱電子状態上を動く)[2,3]．非断熱遷移は電子状態間のエネルギー間隔が狭くなるほど起こりやすくなり、図1に示すPESの交差点である円錐交差の分子構造は最も非断熱遷移が起こる確率が高い構造であるといえる．円錐交差における非断熱遷移は、多くの光化学反応においてその反応経路を分岐させ、電子基底状態とは異なった反応機構をとる原因となっている[4]．このため、円錐交差の構造を探索してそのエネルギーや電子状態間の非断熱結合の強さを求めることは、光化学反応の反応機構を理論的に解析する上での中心的な課題の一つとなっている[5]．そこで本稿では、筆者らの最近の研究[6]を例に、非断熱遷移を引き起こす円錐交差の理論的取り扱いおよびその役割について概説する．

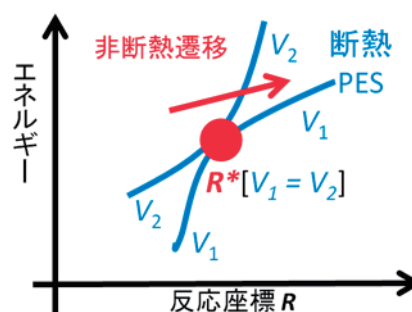


図1：円錐交差と非断熱遷移の概念図．断熱ポテンシャルエネルギー曲線 V_1 と V_2 の値が等しくなる円錐交差 $R^*[V_1=V_2]$ において V_1 と V_2 の間の非断熱相互作用が非常に強くなり、分子は光を出さずに V_2 から V_1 へと非断熱遷移する．

2. 円錐交差の確認法:幾何学的位相効果の利用

円錐交差の構造探索は, MOLPRO[7]などの電子励起状態における量子化学計算を得意とする計算パッケージに実装されている構造最適化ルーチン[8,9]を用いて実行することが可能である. また近年, 大野・前田らによって開発された化学反応経路自動探索プログラム GRRM¹[10]により, 電子励起状態の安定な分子構造を出発点として円錐交差を系統的に自動探索することも可能になってきた[11]. これらのプログラムによって求められた構造が円錐交差の構造に正しく収束しているかどうかは, 全電子の確率的空間分布を特徴付ける関数である断熱電子波動関数 $\{\Psi_n\}$ の円錐交差近傍における符号変化(幾何学的位相あるいはベリー位相効果)に着目することで確認することができる[8,9]. 本節では幾何学的位相効果の確認による円錐交差の同定法について概説する.

2.1 円錐交差における非断熱結合ベクトルと幾何学的位相効果

まず, 円錐交差が核配置 \mathbf{R}^* に存在し, 2つの断熱電子波動関数 $\{\Psi_1(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \Psi_2(\mathbf{r}, \mathbf{R})\}$ で特徴付けられる2準位の M 原子分子系を考える (M は任意の整数). ここで, \mathbf{r} と \mathbf{R} はそれぞれ電子と原子核の座標ベクトルである. この時, これらの断熱電子波動関数が, 電子がどの分子軌道に収まっているかを示す電子配置を特徴付ける N 個の透熱電子波動関数の組 $\{\psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}); i = 1, 2, \dots, N\}$ を用いて[9]

$$\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{i=1}^N C_{n,i}(\mathbf{R}) \psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1)$$

と展開できるとする. ここで $C_{n,i}(\mathbf{R})$ は $\psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ の展開係数であり, $|C_{n,i}(\mathbf{R})|^2$ が $\psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ の重みを表す. なお, 分子が円錐交差 \mathbf{R}^* で非断熱遷移を起こすとき, その確率は \mathbf{R}^* 近傍のポテンシャルエネルギー曲面(PES)の形状と2つの状態の非断熱結合強度を特徴付ける2つの $3 \times M$ 次元($3M$ 次元)のベクトル(非断熱結合ベクトル)によって決まる. 1つ目は, 円錐交差に関与する2つのPESの傾きの差を表す \mathbf{g} ベクトルである. 2つ目は, 円錐交差に関与する2状態の非断熱結合強度を表す \mathbf{h} ベクトルである. 円錐交差近傍において2つの透熱電子波動関数 $\{\psi_a(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \psi_b(\mathbf{r}, \mathbf{R})\}$ が $\{\Psi_1(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \Psi_2(\mathbf{r}, \mathbf{R})\}$ の主要な成分になっているとき, \mathbf{g} ベクトルと \mathbf{h} ベクトルはそれぞれ次の様に書くことができる.

$$\mathbf{g}(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} [\langle \psi_a | \nabla_{\mathbf{R}} H(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \psi_a \rangle - \langle \psi_b | \nabla_{\mathbf{R}} H(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \psi_b \rangle] \quad (2)$$

$$\mathbf{h}(\mathbf{R}) = \langle \psi_a | \nabla_{\mathbf{R}} H(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \psi_b \rangle \quad (3)$$

ここで, $H(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ と $\nabla_{\mathbf{R}}$ はそれぞれ, 系の全エネルギーを表すハミルトニアン演算子と $3M$ 次元の全ての原子座標についての微分を行う微分演算子である ($\nabla_{\mathbf{R}} H(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ はグラジエント). また, (2)式と(3)式では全電子座標についての積分を行っているため, \mathbf{g} ベクトルと \mathbf{h} ベクトルが核座標 \mathbf{R} のみに依存する $3M$ 次元のベクトルになっていることに注意されたい.

さて, 円錐交差 \mathbf{R}^* 近傍で \mathbf{R}^* を含む閉ループを考え, それに沿って得られる断熱電子波動関数の符号を調べると, 閉ループを1周した際にその符号が反転することが知られている[5,8,9]. このように, 量子力学においては, ハミルトニアンがゆっくり断熱的に変化して元に戻っても, 対応する波動関数の位相が元に戻らない場合があり, この効果は幾何学的位相効果とよばれている. \mathbf{R}^* が円錐交差の場合もその一例である. \mathbf{R}^* を含む閉ループを定義する際は, 次の様に規格直交基

¹ GRRM に関しては, 東北大学サイバーサイエンスセンターで利用可能である. 詳細については, <http://www.ss.isc.tohoku.ac.jp/application/grrm11.html> を参照のこと.

底 $(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}})$ を構造最適化の過程で得られる \mathbf{R}^* における \mathbf{g} ベクトルと \mathbf{h} ベクトルから作ると便利である[8,9].

$$\hat{\mathbf{x}} = \frac{\mathbf{g}_\perp}{\|\mathbf{g}_\perp\|} \quad (4)$$

$$\hat{\mathbf{y}} = \frac{\mathbf{h}}{\|\mathbf{h}\|} \quad (5)$$

ここで \mathbf{g}_\perp は \mathbf{h} ベクトルに垂直になるように変換した \mathbf{g} ベクトルであり, 以下の式で定義される.

$$\mathbf{g}_\perp = \mathbf{g} - (\hat{\mathbf{y}} \cdot \mathbf{g}) \hat{\mathbf{y}} \quad (6)$$

$\hat{\mathbf{x}}$ と $\hat{\mathbf{y}}$ を用いることで, 円錐交差 \mathbf{R}^* を中心とする半径 ρ の円状ループ

$$\begin{cases} x(\rho, \theta) = \hat{\mathbf{x}}\rho\cos\theta \\ y(\rho, \theta) = \hat{\mathbf{y}}\rho\sin\theta \end{cases} \quad (7)$$

を定義することができる. このループに沿って断熱電子波動関数 $\{\Psi_n\}$ の符号を調べると, 2π 回転した際にその符号が反転する, すなわち $\Psi_n(\rho, \theta) = -\Psi_n(\rho, \theta + 2\pi)$ なる関係が成立する.

2.2 実際に計算するときの注意点

幾何学的位相効果を利用した円錐交差の確認を行う際には, 以下の3点に気をつける必要がある².

第1に, 量子化学計算パッケージで主に使用される単位系は原子単位系と呼ばれるものであり, 化学や物性物理の研究において日常的に使われる単位とは異なっていることに注意が必要である. 原子単位系においてはエネルギーの単位は Hartree, 長さの単位は Bohr で表され, 1 Hartree \sim 27.211 eV, 1 Bohr \sim 0.529 Å である. 非断熱結合ベクトルは力の次元を持っているため, その各成分の値は Hartree/Bohr で出力される. このため, 非断熱結合ベクトルから規格直交基底 $(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}})$ を作る場合, そのノルムは 1 Hartree/Bohr となる. 一方, 構造最適化後の構造は量子化学計算パッケージ利用者の便宜を図って Å 単位で出力されることが多いので, ループ上の構造を求める際には適宜単位換算を行う必要がある³.

第2に, 閉ループ (\mathbf{x}, \mathbf{y}) に沿って展開係数 $\{C_{n,i}(\mathbf{R})\}$ の値を調べていく際には, その値が連続的に変化していくことを確認する必要がある. これは, 断熱電子波動関数 $\{\Psi_n\}$ の符号が反転しても分子の総エネルギーは変化しないため, $\{C_{n,i}(\mathbf{R})\}$ の値の連続性を考慮しないで多くの量子化学計算パッケージが $\{\Psi_n\}$ の符号を決めていることに起因する. $\{C_{n,i}(\mathbf{R})\}$ の符号が角度 θ において急に反転した場合には, 次の様な対応をとると良い. なお, 符号が反転する前の角度を θ' とする.

- (1) Jmol 等の可視化ソフトウェアを使って電子の確率的な空間分布を特徴付ける関数である分子軌道を角度 θ' と θ において可視化し, その位相 (符号) が反転していないか確認する. 反転していた場合はその軌道が関与する電子配置の係数 $\{C_{n,i}(\mathbf{R})\}$ の符号を反転させて補正する.

² ここでは MOLPRO を使用して計算を行う場合について特に述べるが, 他の量子化学計算パッケージ (例えば GAMESS や MOLCAS) を使用する場合でも要点は同じである.

³ 閉ループ (\mathbf{x}, \mathbf{y}) に沿って展開係数 $\{C_{n,i}(\mathbf{R})\}$ の値を調べる場合には, Bash や Perl などのスクリプト言語を使って自動的に閉ループ (\mathbf{x}, \mathbf{y}) 上の分子構造を作成して計算を実行するようにすると効率が良い. なお, MOLPRO においては, ユーザーが任意のベクトル型配列や do ループをインプットファイル内に作成して計算を自動化させることができるので, この機能を使うのも有効である.

- (2) 分子軌道の位相が反転していない場合, $\{\Psi_n\}$ 全体の符号が反転している可能性が高い. そこで, $\{C_{n,i}(\mathbf{R})\}$ の符号が反転する前後の $\{\Psi_n\}$ の重なり積分

$$\langle \Psi_n(\rho, \theta) | \Psi_n(\rho, \theta) \rangle \approx \sum_{i=1}^N C_{n,i}^*(\rho, \theta) C_{n,i}(\rho, \theta) \quad (8)$$

を計算する. ここで $C_{n,i}^*$ は $C_{n,i}$ の複素共役を表す. 重なり積分がほぼ -1 になっていれば θ' から θ で $\{\Psi_n\}$ の符号が反転していることが確認される. この場合, 全電子配置の係数 $\{C_{n,i}(\mathbf{R})\}$ の符号を反転させて補正する.

以上の確認作業を円滑に行うためには, すべての電子配置 $\{\psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R})\}$ に関してその展開係数 $\{C_{n,i}(\mathbf{R})\}$ を出力するように, 量子化学計算パッケージの出力オプションを設定するとともに, 分子軌道の出力形式を正準軌道⁴に指定するとよい. また, 計算の際に 1 つ前の θ における断熱電子波動関数を初期値として読み込ませると, $\{\Psi_n\}$ の不連続な変化を少なくするとともに, 計算効率の向上を図ることができる⁵.

第 3 に, 分子中の 1 つ 1 つの電子の運動がそれぞれ独立ではなく, 1 つの電子が他の電子に近づくとお互いに避け合うように相関運動して安定化する「電子相関」の効果をいかに取り込むかである. 電子励起状態においては, (1) 式に示すようにいくつもの電子配置が系全体の断熱電子波動関数に寄与している場合が多い. これらの電子配置の中でそのエネルギー準位が近接しているもの同士の相互作用による安定化効果を「静的電子相関」効果[12], それ以外の安定化効果を「動的電子相関」効果と便宜上呼び分けることにする.

円錐交差においては 2 つの断熱電子状態間のエネルギー差がゼロであるため, これらの断熱電子状態を記述する波動関数 $\{\Psi_1(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \Psi_2(\mathbf{r}, \mathbf{R})\}$ に寄与する電子配置 $\{\psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R})\}$ のエネルギー準位も非常に近接したものになる. このため, 静的電子相関が非常に大きくなり, その効率の良い取り込みが円錐交差の構造を精度良く計算するための出発点となる. このため, 静的電子相関に主要な寄与を示すと考えられる幾つかの電子配置の重ね合わせ(多配置展開)で断熱電子波動関数 $\{\Psi_n\}$ を近似する多配置 Self consistent field (SCF) 法[13,14]が頻繁に用いられる. 多配置 SCF 法は静的電子相関を重点的に取り込むため, 動的電子相関の考慮は不十分になる傾向がある[12,14]. この動的電子相関の欠如を改善し円錐交差のエネルギーを定量的に算出するために, 多配置 SCF 法によって得られた円錐交差の構造における断熱電子波動関数とエネルギーを 0 次近似とするエネルギー補正がしばしば行われる[6,15]. 代表的な補正法として, 動的電子相関の根源である多配置展開に漏れた電子配置の寄与を摂動展開してその 2 次の項までを考慮する 2 次の多参照摂動法[16-18]などがある. 一般に, 多配置 SCF 法で求めた円錐交差の構造において多配置摂動法などを用いたエネルギー補正を行うと, 円錐交差を構成する 2 つの断熱電子状態のエネルギー差がゼロではなくなる. これは動的電子相関の効果により円錐交差の分子構造が変化する[19]ことに起因する. このため, 多配置 SCF 法によって得られた円錐交差のエネルギー補正を行う場合には, 次の 2 点について最低限確認する必要がある.

- (1) 補正後の 2 状態のエネルギーの平均が多配置 SCF 法によって得られた円錐交差のエネルギーと十分に近いこと.
- (2) 2 つの断熱電子状態のエネルギー差が十分に小さいこと.

⁴ 正準軌道は幾つかある分子軌道の形式のひとつである. 詳細については文献[20]を参照のこと.

⁵ MOLPRO や Gaussian などの量子化学計算パッケージは, 計算結果をバイナリファイルとして保存しておく機能を備えている場合が多い. それらから波動関数を読み込ませればよい.

3. 計算例：ナノカーボンの光誘起構造欠陥生成に関与する円錐交差

本節では、グラフェンやカーボンナノチューブなどのナノカーボンにおける主要な構造欠陥生成機構の一つである Stone-Wales 転位(SW 転位)の電子励起状態経路の反応経路に関与する円錐交差[6]を例に、円錐交差の構造最適化と幾何学的位相効果の確認について述べる。

SW 転位とは図 2 に示すようにナノカーボンが持つ 4 つの六員環の中心の C1=C2 二重結合が段階的に 90 度回転して五員環と七員環を 2 つずつ形成する反応である。この反応を制御することはナノカーボンのバンドギャップ調節につながるので、筆者らは、図 2 に示すように、C-C 結合の開裂と形成が段階的に起きる多段階反応経路について調べた。SW 転位を再現できる最小の分子であるピレン(図 2 左端)をモデルとし、とくに、電子基底(S_0) 状態及び第 1・第 2 一重項電子励起 ($S_1 \cdot S_2$) 状態における反応経路を探索した。

本研究では、幾つかの電子状態のエネルギーの加重平均を最小化する多状態の多配置 SCF 法である State-averaged complete active space SCF 法(SA-CASSCF 法)[21,22]を用いて反応物(ピレン, 図 2 左端)と生成物(アズピレン, 図 2 右端)、及び図 3 に示す中間体や 2 つの円錐交差の分子構造を求めた。また、SA-CASSCF 法の波動関数を 0 次近似とする 2 次の多参照摂動法である multistate complete active space self-consistent field second-order perturbation theory (MS-CASPT2)法[23]を用いて動的電子相関の効果を取り込み、求めた構造における分子のエネルギーを補正した。SA-CASSCF 法において考慮する電子配置としては、最安定電子配置とこの配置において電子が収容されている分子軌道(被占有軌道)のうちエネルギーが高い順に 3 個と、電子が収容されていない分子軌道(空軌道)のうちエネルギーが低い者から順に 3 個の計 6 軌道(これが活性空間 active space である)の中に含まれる 6 つの電子が取り得る全ての励起配置を考慮した([6,6]-SA-CASSCF 法)。なお、以上の計算では S_0 から S_2 までの 3 状態を考慮し、ガウス型関数の線形結合(ガウス型基底関数 6-31G(2d,p))を用いて分子軌道の形を表現した。以上の計算には量子化学計算パッケージ MOLPRO2010.1[7]を使用した。

図 4 にピレンにおける多段階 SW 転位(図 2)の反応経路に沿った PES と見いだした円錐交差を示す。この反応機構において、円錐交差が重要な役割を果たしていることがわかる。つまり、図

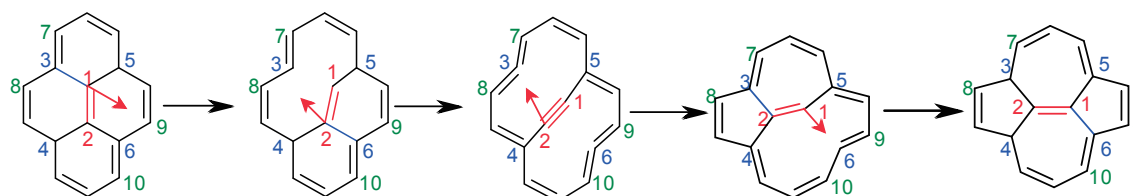


図 2: グラフェンやカーボンナノチューブにおける Stone-Wales 転位の反応機構の多段階反応経路。赤い矢印が原子の動きを表す。なお、反応サイトだけを抜き出していることに注意。

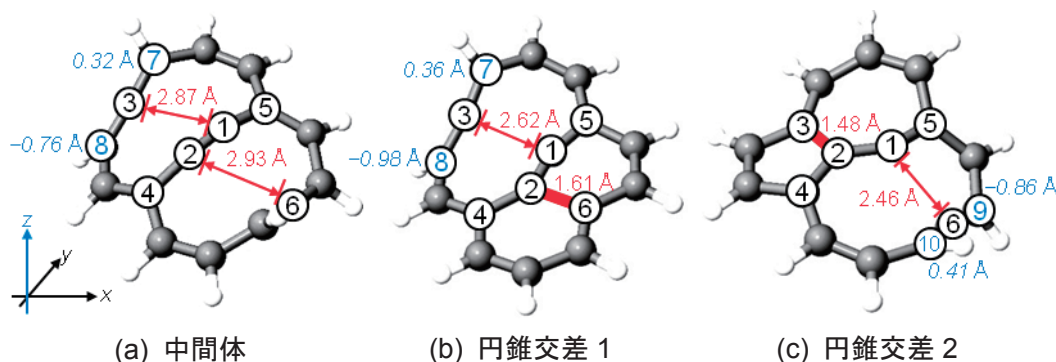


図 3: ピレンにおける非断熱 Stone-Wales 転位に関与する(a) S_0 状態の中間体および (b), (c) S_1/S_0 状態間の 2 つの円錐交差の構造。z = 0 に位置する分子平面からのずれを斜体字で示す。

3b に示す円錐交差 1 はピレンと図 3a に示す中間体の間に位置し、図 3c に示す円錐交差 2 は中間体とアズピレンの間に位置することがわかる。光励起により S_1 状態から反応が開始した場合、円錐交差 1 で S_0 状態に非断熱遷移すると S_0 状態から反応が始まった場合と同じ反応障壁 (9.54 eV) で反応が進行する。一方、円錐交差 1 で非断熱遷移が起きず、 S_1 状態上で反応が進行した場合、分子は 14.56 eV もの反応障壁を越えなくてはならない。このため、この反応経路はエネルギー的に圧倒的に不利である。また図 5 で示された円錐交差 1 の R_1^* における非断熱結合ベクトル $\{g(R_1^*), h(R_1^*)\}$ を見ると、どちらの非断熱結合ベクトルも SW 転位の反応座標である $C1=C2$ 結合の回転方向に大きな成分を持つことがわかる。これは SW 転位が進行すると、円錐交差 1 における非断熱遷移も起こりやすいことを示している。以上より、 S_1 状態から始まる SW 転位では、円錐交差 1 において S_1 状態から S_0 状態へ非断熱遷移する反応経路の方が S_1 状態に分子が留まったまま反応する経路より優勢だと考えられる。

この節の最後に、得られた交差点が真の円錐交差点か、つまり、幾何学的位相効果の調べ方について説明する。まず、円錐交差 1 の R_1^* におけるこれら 2 つの非断熱結合ベクトル $\{g(R_1^*), h(R_1^*)\}$ から (4)-(6) 式を用いて規格直交基底 (\hat{x}, \hat{y}) を作り、円形ループ ($\rho = 0.05$ Bohr) を R_1^* を中心として (7) 式にしたがって構築した。円錐交差 1 と 2 において大きく寄与する電子配置 (図 6) の SA-CASSCF 法における係数 $\{C_{n,i}\}$ を図 7 に示す。ここでケット $|\dots\rangle$ 内の数字はすべての電子配置を生み出す活性空間内の 6 つの分子軌道の電子占有数を表している。例えば図 6 に示すように $|222000\rangle$ は電子が最高占有軌道 (HOMO) 占有軌道以下におさまった電子基底配置を表し、 $|221100\rangle$

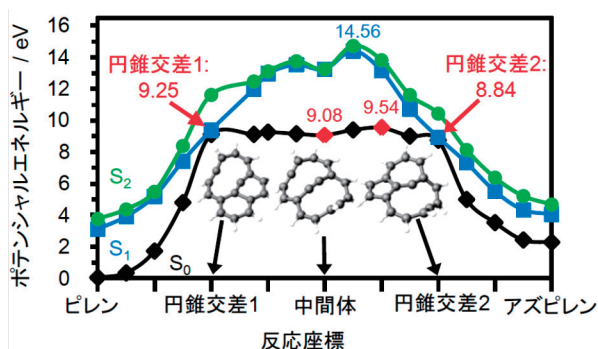


図 4: ピレンの Stone-Wales 転位における多段階機構のポテンシャルエネルギー曲線。図中に示したエネルギー値は MS-CASPT2 法で求めたものである。なお、円錐交差におけるエネルギーは S_1 状態と S_0 状態のエネルギーの平均を示していることに注意。 S_1 状態から反応が開始した場合、円錐交差 1 で S_0 状態に非断熱遷移すると S_0 状態から反応が始まった場合と同じ反応障壁 (9.54 eV) で反応が進行する。

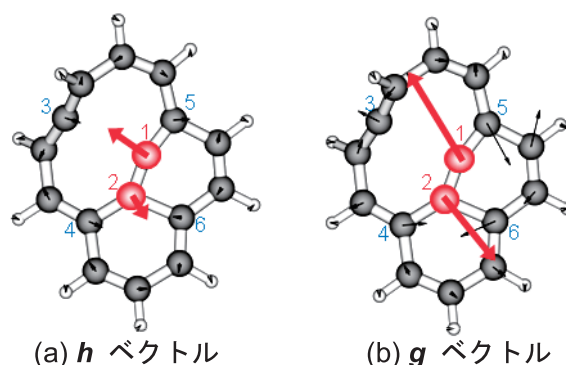


図 5: 円錐交差の R_1^* における非断熱結合ベクトル: (a) h ベクトル, (b) g ベクトル。どちらの非断熱結合ベクトルも Stone-Wales 転位の反応座標である $C1=C2$ 結合の回転方向に大きな成分を持つことがわかる。

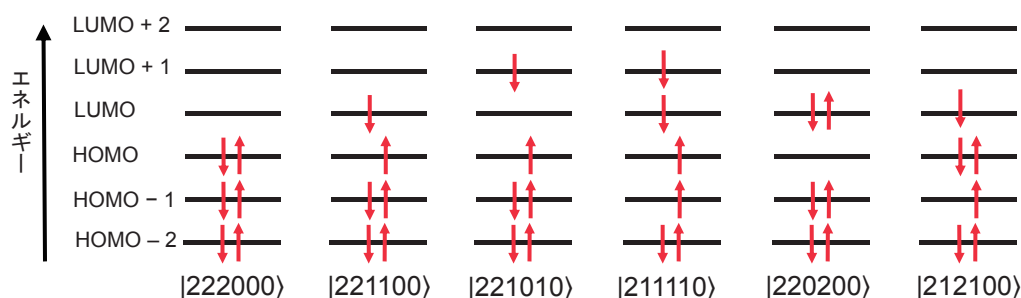
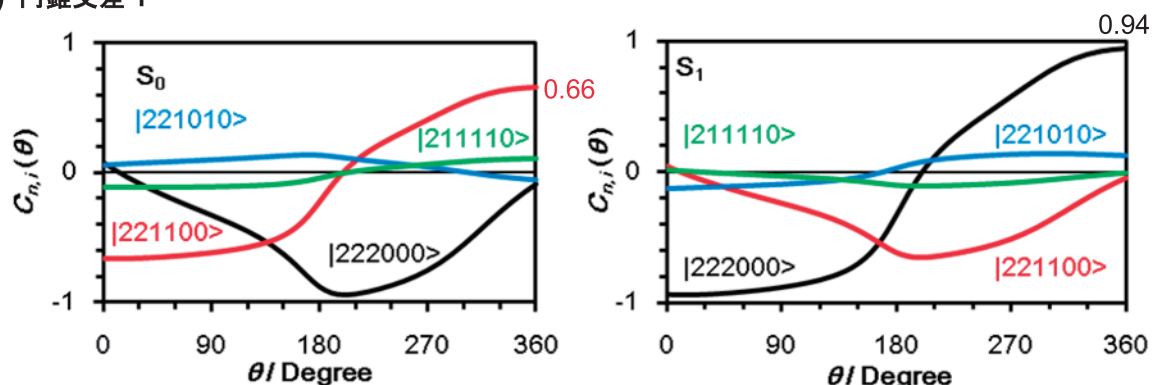


図 6: 円錐交差 1・2 において大きな寄与を示す電子配置。赤い矢印が電子 1 個を表す。

は HOMO から最低空軌道 (LUMO) への 1 電子励起配置を表す. 図 7a の左パネルに示すように, 円錐交差 1 を中心とする円形ループを一周することで, S_0 状態における $|221100\rangle$ の係数が -0.66 から 0.66 に変化していることが分かる. 同じように, 図 7a の右パネルに示す $|222000\rangle$ の係数も -0.94 から 0.94 へ変化している. 同様の手続きで, 円錐交差 2 (図 7b) においても, S_0 状態と S_1 状態の 4 つの主配置係数の符号反転を確認した. このことから, 構造最適化された円錐交差 1・2 は S_0 状態と S_1 状態の PES が交差して形成される円錐交差であることが確かめられた.

また, SA-CASSCF 法で求めた円錐交差 1 と 2 のエネルギーはそれぞれ 9.51 eV と 8.75 eV であった. 一方, MS-CASPT2 法で動的電子相関の効果を取り込んで補正した円錐交差 1 における S_0 状態と S_1 状態のエネルギーは 9.12 eV と 9.38 eV であり, その平均エネルギーは 9.25 eV (図 4) であった. 同様に, 円錐交差 2 における MS-CASPT2 法で求めた S_0 状態と S_1 状態のエネルギーは 8.75 eV と 8.92 eV であり, その平均エネルギーは 8.84 eV (図 4) であった. これら 2 つの円錐交差における S_1 状態と S_0 状態の MS-CASPT2 法によるエネルギーの平均は SA-CASSCF 法によるエネルギーと非常に近い. また MS-CASPT2 法で求められた S_1 状態と S_0 状態のエネルギー差は円錐交差 1 で 0.26 eV, 円錐交差 2 で 0.18 eV と十分に小さい. このことから, 今回 SA-CASCCF 法で求められた円錐交差 1 と 2 の構造は MS-CASPT2 法で求めた場合の構造と定性的には大きな差が無いと考えられる.

(a) 円錐交差 1



(b) 円錐交差 2

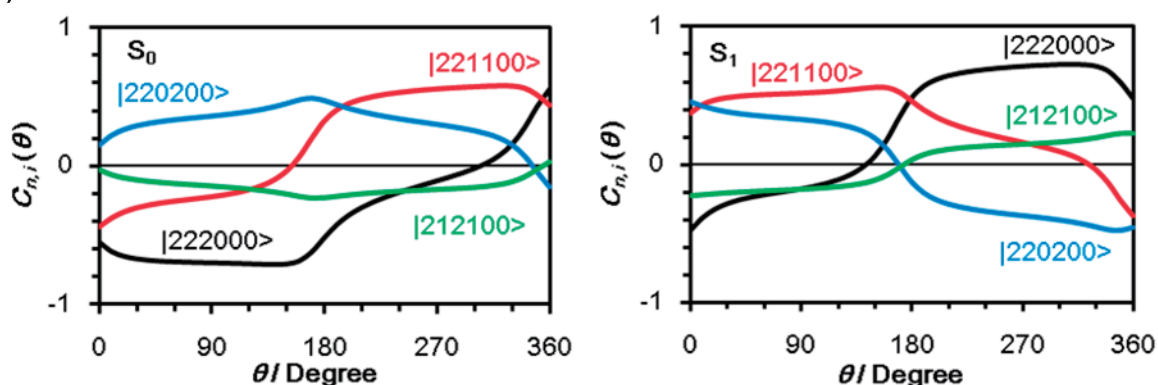


図 7: S_1/S_0 断熱状態間の円錐交差 1・2 における幾何学的位相効果. SA-CASSCF 法の各円錐交差における 4 つの主配置 $\{\psi_i; i = 1, 2, 3, 4\}$ の係数 $\{C_{n,i}(\mathbf{R}); i = 1, 2, 3, 4\}$ を閉ループの角度 θ の関数として示す. ここで, 円錐交差 1 では $\{\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4\} = \{|222000\rangle, |221100\rangle, |221010\rangle, |211110\rangle\}$, 円錐交差 2 では $\{\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4\} = \{|222000\rangle, |221100\rangle, |220200\rangle, |212100\rangle\}$ である. なお, $\rho = 0.05$ Bohr を計算に用いた.

4. 結論

本稿では、光化学反応の理論解析の鍵となる円錐交差の役割と理論的取り扱いについて概説した。円錐交差における非断熱遷移により、電子基底状態とは異なった機構で化学反応を進行させることができる。円錐交差の構造が正しく求められているかは、円錐交差における幾何学的位相効果を確認することとで確認できる。また、動的電子相関によって円錐交差の構造は変化しうるので、慎重な取り扱いが必要である。

謝辞

本稿に掲載した結果の一部はサイバーサイエンスセンターの並列コンピュータを用いて得られた。また、MOLPRO の並列化とその運用に当たっては、山下毅氏(共同利用支援係)から多大な技術的支援をいただきました。これらの支援・協力にこの場を借りて感謝いたします。

参考文献

- [1] J. E. McMurry “Organic Chemistry” 8th ed., Brooks Cole (2011).
- [2] 中村 宏樹「化学反応動力学」朝倉書店(2004).
- [3] H. Nakamura, “Nonadiabatic Transition: Concepts, Basic Theories and Applications”, 2nd ed.; World Scientific (2012).
- [4] B. G. Levine and T. J. Martinez “Isomerization through Conical Intersections” *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58**, 613–634 (2007).
- [5] W. Domcke, D. R. Yarkony, and H. Köppel Eds. “Conical Intersections: Theory, Computation and Experiment” *Advanced Series in Physical Chemistry* Vol. 17, World Scientific (2011).
- [6] K. Yamazaki, N. Niitsu, K. Nakamura, M. Kanno, and H. Kono “Electronic Excited State Paths of Stone-Wales Rearrangement in Pyrene: Roles of Conical Intersections” *J. Phys. Chem. A*, in press, doi: 10.1021/jp306894x (2012).
- [7] H.-J. Werner *et al.*, MOLPRO, version 2010.1, a package of *ab initio* programs, see <http://www.molpro.net>
- [8] D. R. Yarkony “Conical Intersections: □ Diabolical and Often Misunderstood” *Acc. Chem. Res.* **31**, 511–518 (1998).
- [9] D. R. Yarkony, “Nonadiabatic Quantum Chemistry—Past, Present, and Future” *Chem. Rev.* **112**, 481–498 (2012).
- [10] 最近の日本語総説: 前田 理, 大野 公一 「化学反応経路の自動探索」 *Mol. Sci.* **5**, A0042 (2011).
- [11] 最近の総説: S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma “Exploring Multiple Potential energy Surfaces: Photochemistry of Small Carbonyl Compounds” *Adv. Phys. Chem.* in press, doi:10.1155/2012/268124 (2012).
- [12] 常田 貴夫 「密度汎関数法の基礎」講談社 (2012).
- [13] 多配置 SCF 法の入門的な解説に関しては、山崎 馨, 河野 裕彦 「量子化学計算パッケージ MOLPRO の電子励起状態計算への応用と並列化」 *SENAC* **44**, 2, 33–39 (2011), 及びその参考文献を参照.
- [14] B. O. Roos, “Multiconfigurational quantum chemistry” in *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years*, 725–764, Elsevier (2005).
- [15] W. M. I. Hassan, W. C. Chung, N. Shimakura, S. Koseki, H. Kono, and Y. Fujimura “Ultrafast radiationless transition pathways through conical intersections in photo-excited 9H-adenine” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 5317–5328 (2010).
- [16] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, and K. Wolinski. “Second-order perturbation theory with a CASSCF reference function” *J. Phys. Chem.* **94**, 5483 (1990).
- [17] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, and B. O. Roos. “Second-order perturbation theory with a complete

- active space self-consistent field reference function” *J. Chem. Phys.* **96**, 1218 (1992).
- [18] K. Hirao “Multireference Møller-Plesset method” *Chem. Phys. Lett.* **190**, 374 (1992).
- [19] S. Yamazaki and T. Taketsugu “Nonradiative deactivation mechanisms of uracil, thymine, and 5-fluorouracil: a comparative ab initio study” *J. Phys. Chem. A* **116**, 491–503 (2012).
- [20] 藤永 茂 「分子軌道法」岩波書店 (1980).
- [21] H.-J. Werner and P. J. Knowles “A second order multiconfiguration SCF procedure with optimum convergence” *J. Chem. Phys.* **82**, 5053 (1985).
- [22] P. J. Knowles and H.-J. Werner “An efficient second-order MC SCF method for long configuration expansions” *Chem. Phys. Lett.* **115**, 259-267 (1985).
- [23] H.-J. Werner “Third-order multireference perturbation theory The CASPT3 method” *Mol. Phys.* **89**, 645-661 (1996).